



優先権主張の出願

 出願/972 年/月/日
 出願/972 年/月/日
 出願/972 年/月/日

 出願/972 年/月/日
 出願/972 年/月/日
 出願/972 年/月/日

特 許 願 (4)

 特許法第38条ただし書
 の規定による特許出願

特許庁長官 殿 昭和 47.12.28

 1. 発明の名称
 ソルゲル/ポリカ Y ムフ ソルゲル/ポリカ Y
 側鎖結晶化度を有する重合体を用い
 るトナー組成物

特許請求の範囲に記載された発明の要約

2. 発明者

 住 所 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 ロチェスター
 (デイトン) ロード 78

 氏 名 デビッド エー. パンタリー
 (姓・名・名)

3. 発明者

 住 所 (住所) アメリカ合衆国 ニューヨーク州 ロチェスター
 (所在地なし)

氏 名 (名) セロゲル/ポリカ Y ムフ ソルゲル/ポリカ Y

代 表 者 ジョージ アーヴ サブスター

住 居 アメリカ合衆国

4. 代理人 住 所 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 ロチェスター

 氏 名 (1468) 有馬 公 之 助
 (姓・名・名)

明 細 書

1. 発明の名称 側鎖結晶化度を有する重合体を用いるトナー組成物

2. 特許請求の範囲

1. 電子写真複写法でトナーとして使用するのに適当な微粉末の着色重合体材料において、少なくとも約1/4個の炭素原子の結晶性アルキル基を有する重合性単量体を少なくとも約2重量%含有する重合性混合物の重合によつて誘導される無定形主鎖と側鎖結晶化度を有する結晶性ホモ重合体または共重合体からなる群から選ばれる重合体からなる着色重合体材料。

2. 重合体が結晶性ホモ重合体である前記第1項記載の着色重合体材料。

3. 重合体の主鎖がビニル単量体の重合によつて誘導される前記第1項記載の組成物。

4. ビニル単量体が少なくとも1/4個の炭素原子を有するアルカノールのアクリル酸またはメタクリル酸エステルである前記第1項記載の組成物。

⑩ 日本国特許庁

公開特許公報

⑪ 特開昭 48-79639

⑫ 公開日 昭48.(1973)1025

⑬ 特願昭 48-4335

⑭ 出願日 昭47.(1972)12.28

審査請求 未請求 (全11頁)

庁内整理番号

⑮ 日本分類

 6543 46
 7009 45

 103 K112
 26(B)15

5. ビニル単量体が不飽和二塩基酸と少なくとも1/4個の炭素原子のアルカノールとのエステルである前記第1項記載の組成物。

6. ビニル単量体がビニルアルキルエーテルであり、上記アルキル基が少なくとも1/4個の炭素原子を有する前記第1項記載の組成物。

7. ビニル単量体が少なくとも1/4個の炭素原子を有するカルボン酸のビニルエステルである前記第1項記載の組成物。

8. ビニル単量体がビニルアルキルエーテルであり、上記アルキル基が少なくとも1/4個の炭素原子を有する前記第1項記載の組成物。

9. ビニル単量体がp-(アルキル)スチレン化合物であり、上記アルキル基が少なくとも1/4個の炭素原子を有する前記第1項記載の組成物。

10. 重合体が結晶性共重合体である前記第1項記載の組成物。

11. 共重合体が少なくとも1/4個の炭素原子のアルキル基を有するビニル単量体の重合によつて誘導される前記第1項記載の組成物。

BEST AVAILABLE COPY

- 12 ビニル単量体を5〜95%のステレン単量体と共重合させる前記第1項記載の組成物。
- 13 ビニル単量体が少なくとも1個の炭素原子のアルカノールのアクリル酸またはメタクリル酸エステルである前記第1項記載の組成物。
- 14 ビニル単量体が少なくとも1個の炭素原子のアルカノールと不飽和酸とのエステルである前記第1項記載の組成物。
- 15 ビニル単量体がビニルアルコールであり、上記アルコールが少なくとも1個の炭素原子を有する前記第1項記載の組成物。
- 16 ビニル単量体がビニルアルコールであり、上記アルコールが少なくとも1個の炭素原子を有する前記第1項記載の組成物。
- 17 ビニル単量体が重合性ステレン化合物である前記第1項記載の組成物。
- 18 混合物がポリエステル、ポリエーテル、ポリウレタン、フェノール樹脂、シリコンからなる群から選ばれた重合混合物である前記第1項記載の組成物において、上記各重合

特開 昭48-79639(2)

- 合体が少なくとも1個の炭素原子のアルコール基鎖を有する組成物。
- 19 混合物材料が(a)側鎖結晶化度を有するホモ重合体またはブロック共重合体と(b)無定形の熱可塑性樹脂との混合物である前記第1項記載の組成物。
- 20 混合物が(a)側鎖結晶化度を有するホモ重合体と(b)無定形ビニル共重合体とからなる前記第1項記載の組成物。
- 21 混合物が(a)側鎖結晶化度を有するブロック共重合体と(b)無定形ビニル共重合体とからなる前記第1項記載の組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は一般に電子写真に関し、特に電子写真複写機組成物および上記複写機組成物の使用方法に関する。

ある種の光導電性材料の表面に静電的手段で像を形成し、これを現像できることは公知である。カールソンが米国特許第2,297,691号中で教示しているような静電的電子写真法は光導電性絶縁層

を一様に荷電し、次にこの絶縁層を光と影の像に露出して層中の露光した部分の電荷を消失することからなっている。像上に形成された電気潜像は光と影の像の輪郭に対応してできる。他の方法では、プレートを像の露光で荷電することによりプレート上に直接に電気潜像を形成することができる。この潜像は像支持層上に「トナー」と呼ばれる微粉末状複合現像剤を付着させることにより可視像にすることができる。トナーは通常熱可塑性樹脂と着色剤とからなっている。粉末状現像剤は通常像支持層の電荷を保持している部分にひきつけられ、その結果電気潜像に相当するトナー像すなわちパウダー像が形成される。このパウダー像を次に紙または他の受取り表面に転写し、この転写された像を加熱または他の適当な定着手段で永久定着する。上記の一般的な方法は米国特許第2,337,809号、第2,691,001号および第3,079,242号にも記載されている。

トナーは複写材料であり、通常現像すべき電気潜像の電荷と反対の電荷を与えられる。トナーは

樹脂と着色剤とからなっており、着色剤はカーボンブラックのような顔料でもあるいは染料でもよい。トナー粒子に所望の電荷を与える方法およびトナー粒子を現像されるべき電気潜像を有する表面に適用する方法としてはいくつかの方法が知られている。米国特許第2,618,332号中でワイズが開示しているような現像法は「カスケード」現像として知られている。この方法では比較的大きいキャリア粒子とその表面に静電的に密着する微細トナーとからなる現像剤混合物を像支持表面にわたって振り落とすかあるいはふりかけることによる電気潜像の現像が行なわれる。トナー粒子が摩擦によつて所望の極性に帯電するようにキャリア粒子の組成を選ぶ。像支持表面全体にわたつて現像剤をふりかけるかあるいは振り落とすこと、すなわちカスケードすることにより、トナー粒子は荷電した像部分に静電的に付着して固定されるが、像の背景部分すなわち非荷電部分には析出しない。キャリア粒子は偶然背景部分に付着したトナー粒子を除去するのを助ける。この結果、背景区域に

はトナー粒子がほとんどないすぐれたトナー像が得られる。

トナー粒子を利用するもう一つの電気潜像現像法は「パウダークラウド」現像として知られている。この方法では、気状液体中に分散した荷電粒子の分散体を電気潜像を支持している表面付近を通過させる。粒子は液体分散体から像支持プレート上の荷電区域へ引きつけられ、プレート上にパウダー像を形成する。この方法は通脱トーン現像に特に有用である。この現像方式はカーelsonの米国特許第2,221,776号およびヒューブナーの米国特許第2,935,234号にも記載されている。

さらにもう一つの電気潜像の現像方法はいわゆる「電気ブラシ」法であり、例えばヤブモの米国特許第2,930,381号に記載されている。この方式では、トナーを磁性キャリア粒子と混合して磁性現像剤混合物をつくる。この混合物は、磁性キャリア粒子をブラシ形状に保持する磁場を有する磁化基材によつて運ばれる。ブラシが電気潜像支持表面と接する時、トナー粒子は静電気力でブラ

特開 昭48-73639(3)

シから引っぱられて、表面上に像の輪郭に付着する。

トナー粒子を用いて電気潜像を現像するいくつかの他の現像法も知られている。これらの現像法の中にはグンドラツヘが米国特許第3,144,422号中に開示している「メツチグウン」現像、メイヨが米国特許第2,893,847号中で述べている「スキップ」現像、グリーンズが米国特許第2,902,974号中で述べている「フアーブラシ」現像およびモットらが米国特許第3,008,826号中で述べている「流動床」現像がある。

上述の電気潜像現像法のおのづかについて、トナー像はカーelsonが米国特許第2,277,691号中に記載している方法などにより、光導電性表面に定着することができ、あるいは像受け取りシートに静電的に転写することができる。

トナー粒子中には現在数種の異なる種の熱可塑性樹脂が用いられている。これらのトナー材料は一般に良好な性能の像をつくることができるが、ある程度では重大な欠陥をもっている。トナー樹

脂は便宜上例えば加熱密着処理あるいは溶剤蒸気処理によつて像支持表面に定着せしめるものでなければならない。トナーを紙のような可燃性表面上に用いるような場合には、材料によつては溶融温度が非常に高く、樹脂を紙によく密着するためには紙が無げるか場合によつては燃える可能性もあるような温度に加熱しなければならないばかりである。一方、樹脂の中には溶融温度が非常に低くて通常通過するような雰囲気温度で結着性であるため、放置中または貯蔵中に粒子が凝集しにくいケーキ化あるいは固硬化を生じるようなものもある。与えられた樹脂についてケーキ化または固硬化すなわち結着が生じる温度をその材料の「粘着温度」と呼ぶ。通常の樹脂状トナー材料は粘着温度が定着温度より実質的に低いことが特徴である。かくして、通常貯蔵中に通過する温度より実質的に高い粘着温度をもつトナー材料はまた定着温度も高く、従つて複写媒体例えば紙にトナー材料を定着するには非常に多量の熱エネルギーが必要になる。通常の電子写真複写機または複製機

で高融点トナーを用いる場合、付着したトナー像を十分に密着させるには操作速度を遅くするあるいは大きな定着装置を使用することが必要になる。高出力定着装置で発生する熱はセレン光導電性層のような敏感な機械部分に対して危険であり、温度を上昇する傾向もあるので機械操作者を不快にする。

結論一言して一般的な分子量をもつ熱可塑性樹脂を製造することは困難であり且つ費用がかかる。無定形熱可塑性樹脂は種々の分子量の重合体分子の不定形混合物からなっているので、広い範囲の一定でない溶融範囲があり、再現が困難で、従つて定着温度を正確に予知することができない。従つて、時に思いもよらない高い融点範囲をもつ可能性のあるトナーを回収するため定着装置は通常所望な容量よりも大きな容量を持たねばならない。定着装置の温度は紙の燃げる温度より上に上げることができないので、しばしば自動電子写真複写および複製機の定着装置を通過する紙の温度を低下することも必要になる。従つて粘着温度と定着

温度との割合ののとれた組合わせをもち、従つて上記の困難が避けられるトナー材料を用いることが望ましい。

自動電子写真複写および複製機用トナーの重合体成分は硬く且つ強靱でなければならぬ。従つてトナー組成物は再使用可能な電子写真プレート上に好ましくないフィルムを形成する傾向がある。これらのフィルムはプレートと異なる電気的性質を有し、吸湿性であり、高湿度条件下で複写機を操作する場合プレートの導電性に悪影響を与える。しかし、あまり強靱すぎず重合体材料はジェット粉砕機のような粉砕機に対して抵抗性であるという観点から好ましくない。非常に硬くてもろい重合体は互いにあるいは比較的固い微細表面と衝突する時とわけてトナー製造機中に微細な研磨ダストを生じる傾向があり、このダストが空気中を飛ぶ。境界的な微細部分の早期劣化を起しやすいため、このような重合体でトナー組成物をつくることは不利である。

結晶性重合体は広い融点範囲ではなく比較的鋭

成物を提供することである。

本発明のもう一つの目的は狭い温度範囲で溶解し、正しい硬度と強靱度を有し、従つて容易に粒状化でき、押しつけに対して抵抗があり、電子写真プレート上に好ましくないフィルムを形成する傾向がなく且つ使用中劣化しない低融点重合体材料から製造したトナー組成物を提供することである。

以上の目的および他の目的は本発明によれば、約40℃以上の融点、2000より大きい重平均分子量、少なくとも14個の炭素原子のアルキル側鎖を有し、側鎖結晶性を有する重合体から製造した新しい種類のトナー組成物を提供することによつて達成される。かかる重合体は長鎖アルキル基を含む単量体。他の適当な共重合性単量体と共にあるいは共重合性単量体なしに付加または重合重合させて製造することができ、かかる重合体は着色剤および結着剤約90重量%までのもう一つの熱可塑性重合体材料と混合した混合物で有用な、低融点、自由流動性トナーを与える。このトナーは決り範囲で約10℃より少ない温度範囲

特開 昭48-79639(特)
内に溶解することが知られているので、これらの重合体を用いてトナーを製造しようとする企図がなされたが、一般に入手できる結晶性重合体は比較的導電性で、像形成電子写真プレート上の潜像の安定性に悪影響を与える。しかも、その電荷減衰速度が大きいため、かかる重合体はカスケード現像または静電ブラシ現像法で用いられるようにキャリア粒子と混合し且つキャリア粒子表面により荷電される際に正しい正確の電荷を受入れ且つ保持することができない。

多くの熱可塑性材料は上記の欠点の一つ以上の欠点をもっているため、トナー組成物の製造に用いる材料の改良は絶えず要望されている。

従つて本発明の一つの目的は上記の諸欠点を克服する現像材料を提供することである。

本発明のもう一つの目的は融点範囲で粘着性がなく、しかも比較的低温で溶解するトナー組成物を提供することである。

本発明のさらにもう一つの目的は高温で変形可能な置換してもクレー化または固塊化しないトナー組

内で溶解する。本発明のトナーは重合体の結晶性に拠せられる多数の有利な性質を持ち、しかも、驚いたことには結晶性重合体成分をベースとするトナーに通常付随する欠点が全くなくなつた。かくしてこれらの重合体は融点が鋭敏であり、溶解物の粘度は温度と共に急激に変化し、重合体が結晶性構造をもつことから得られる望ましい性質を示す。しかし、これらの重合体は結晶性ではあるが荷電減衰速度は高くなく且つ導電性も高くなく、従つて高性能で適量の導電性をもつ潜像の現像を与えることができる。側鎖結晶性重合体は約40℃〜135℃の範囲内の融点を持つのが有利であり、好ましくは60〜100℃の範囲内であり、この融点範囲はトナー組成物の製造に通常用いられる重合体よりかなり低い。

本発明に用いるのに適した重合体は結晶性アルキル基をもつ非結晶性（すなわち無定形）主鎖を有する重合体である。主鎖は重合体に実質的に好ましい溶解性を与える結晶性側鎖と一緒に結合させる役目を果たしているだけで、主鎖の化学

構造は臨界的に重要ではない。従つて重合体は朝顔結晶性をもつ無定形主鎖を有する生成物を得ることができるような方法であればどんな方法で製造した付加または縮合重合体であつてもよい。

無定形主鎖および C_{12} またはそれより長いアルキル基によつて与えられる朝顔結晶性、 $40^{\circ}\sim 135^{\circ}$ の範囲内の鋭敏な融点、少なくとも2000の分子重および少なくとも約 10^{18} オーム・センチメートルの体抵抗抵抗を有する粒状樹脂であれば本発明に用いるのに適している。上記必要条件を満たす典型的な重合体は例えば次のビニル単量体でつくられる特定の $>C=C<$ 単量体構造を有するものである。すなわち、 C_{12} 以上の飽和アルコールと一塩基および二塩基不飽和酸とのエステル、例えば長鎖アルキルアクリレート、メタクリレートおよびヘオアクリレート、 $>C=C<$ （ C_{12} 以上のアルキル）マレートおよびマレエートならびにこれらの混合物； C_{12} 以上のアルキルビニルケトンのようなビニルケトン、例えばドコシルビニルケトン；ビニルドコシレートのようなビニルエステル；不

飽和芳香族化合物、例えば p -（ C_{12} 以上のアルキル）ステレンおよびアルファ-メチルステレン、 n -ビニル- α -（ C_{12} 以上のアルキル）ナフタリンおよびこれらの混合物；上記単量体と約30%までのアクリルアミド、メタクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ハロアクリロニトリル、およびフェニルアクリロニトリル、 N -置換不飽和アミド（例えば、 N - N -ジ-（ C_{12} 以上のアルキル）アクリルアミド、 N -（ C_{12} 以上のアルキル）アミド）およびこれらの混合物のような他の重合性ビニル化合物との共重合体； C_{12} 以上のアルコールまたはチオアルコールのビニルアルキルエーテルのような不飽和エーテルおよびこれらの混合物； C_{12} 以上のアルキル置換基をもつビニルジエン、ビニルフラン、ビニルマリン、 N -ビニルカルバゾール、およびこれらの混合物のような不飽和複素環式化合物；ならびに例えばフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、リンゴ酸、マレイン酸、クエン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピ

酸、酒石酸、ピメリン酸、スベリン酸、アセライン酸、セベシン酸および無環状のような二官能酸または環状水をドコサン-1,2-ジオールのような枝分かれジオールと反応させることによつて得られる環状、不飽和およびアルキド型のようなポリエステル；例えばエビタロムヒドリンとドコサン-1,2-ジオールのような C_{12} 以上のアルキルの分枝鎖グリコールとの縮合によつて製造したエポキシ型のようなポリエーテル；例えばホルムアルデヒドと C_{12} 以上のアルキル-1,2-グリコールとの反応によつて製造した他のポリエーテル；例えばトルエン-2,4-ジイソシアネート、メチレンビス（ α -フェニルイソシアネート）、ビトリレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネートのようなジイソシアネートと N 個以上の炭素原子を有する枝分かれグリコールとの反応によつて製造したオリウレタン；例えば C_{12} 以上のアルキル置換基をもつ置換レゾルシン、フェノールまたはクレゾールとホルムアルデヒド、フルフ

ラルまたはヘキサメチレンテトラミンとの縮合によつて製造したフェノールアルデヒド樹脂を含む縮合重合体； C_{12} 以上の（アルキルまたはアルカリル）シリコーン等である。

上記物質のプロックまたはプロック共重合体またはターポリマーの適当な混合物も本発明の方法に用いることができる。

トナーは各現像方式がそれぞれ最適な粒度必要条件をもっているもので、使用すべき特別な現像法に適した粒度のものでなければならない。

このトナーは上述したどの方法でも電気帯電を有効に現像するために用いることができるが、カスケード現像法および静電刷り現像法において特に有用である。これらの現像法で用いる場合、トナーはトナーに所望の電位の電荷を賦与し、それによつてトナーを各キャリヤ粒子に付着させ、キャリヤ粒子を被覆するように通んだキャリヤ粒子と混合する。キャリヤ粒子は導電性でも絶縁性でもよく、また磁性体でも非磁性体でもよいが、トナー粒子が静電的にキャリヤ粒子に付着しその

まわりを包囲するものでなければならない。電気誘導像の陽面複写が所望の場合、トナー粒子が電気誘導像の極性と反対の極性をもつ電荷を得るようによりヤリヤ粒子を選ぶ。電気誘導像の反転複写が所望の場合には、トナー粒子が電気誘導像の極性と同じ極性をもつ電荷を得るようによりヤリヤを選ぶ。使用することができる典型的なよりヤリヤは例えばワルカンプの米国特許第 2,618,551 号およびワイズ of 米国特許第 2,618,552 号に記載されたものである。

本発明のトナー組成物は光導電性または非光導電性の任意の適切な電気誘導像支持表面上の電気誘導像の現像に用いることができる。使用できる典型的な光導電体は例えばビフタスビーの米国特許第 2,970,904 号およびミルトンらの米国特許第 3,121,004 号に記載されているものである。

剛硬耐熱性をもつ重合体は主としてその耐久性及びすぐれた耐熱性のためにすぐれたトナーをつくる。かかる重合体はその融点とその粘着温度と実質的に同じである。かくして、包囲温度よ

り十分高い粘着温度をもつ結晶性重合体をトナー用に通ぶことにより、貯蔵および使用中の粘着を防ぐことができる。一方、融点とその粘着温度とはほぼ同じなので、通常の無定形トナー重合体の融点よりずっと低温である。結晶性重合体の弱い融色のため比較的低温で急速にトナー像の定着ができるので、熱エネルギーが少なく済み、敏感な機械部分が温度の加熱による悪影響を受けないことになる。

このトナー材料は通常の方法で着色することができる。例えば染料または顔料を重合前に単量体中に分散すること、粒子状にする前の重合体前駆物中に着色剤を混入させること、粒子形成前の重合体前駆体に色素を混入すること、トナー粒子の製造を染色することあるいはこれらの方法を所望により組み合わせることによって着色することができる。

トナー粒子用着色剤としてはどんな適切な顔料または染料でも使用できる。典型的な着色剤にはカーボンブラック、例えばブラックパールズまたは

はネオスペクトラマークIIのようなフアーネムブラックまたはチヤンネムブラックおよびこれらの混合物が含まれる。カーボンブラックは結晶性重合体に容易に分散し、濃厚な黒色をもっているのが好ましい着色剤である。

重合体トナーから所望の程度の小粒をつくる任意の適当な方法を所望により使用することができる。典型的には摩砕、エマルジョン噴霧乾燥、溶媒噴霧乾燥などで小粒子をつくることことができる。結晶性重合体材料の摩砕は結晶性を破壊し、反応を生起させる傾向がある。かかる反応が起らないようにするため重合体をドライアイスで冷却しながら粉砕状態で摩砕することが好ましい。

有用な重合体を製造することができる方法は当業者には公知である。使用できる重合体について記載している次の文献を参照することができる。

- (1) W.R. ソレンソンおよびT.W. ヤンベム共著、"重合体化学の製造的方法"、第2版、インターサイエンス、1968；および

例 G.E. ハム著、"ビニル重合"、マーセムブッカー、1969。

長鎖アクリレート（およびメタクリレート）およびこれとステレンとの共重合体が特に好ましい。これらの化合物は長鎖アルキルアクリレート（またはメタクリレート）のビニル重合で製造することができる。

長鎖アクリレートまたはメタクリレート単量体の好ましい製造法はアクリル酸またはメタクリル酸エチルと長鎖一官能アルコールとのエステル交換反応である。典型的には2.5モルのアクリル酸エチルと1.0モルのn-ドデカノールとを、0.01モル%のフェノチアジンおよび1.0モル%のチタン酸テトラアルキルの存在下に50-120℃の範囲で反応させる。反応生成物は約50%のアクリル酸ドデシルとエチルアルコールであり、未反応のアクリル酸エチルが共存している。このエステル交換反応はエタノール/アクリル酸エチル共沸混合物の除去により完了に導き、蒸留およびガスクロマトグラフィーで検定することができ

る。生成物の生成はまたガスクロマトグラフィーでドコサノール／アクリル酸ドコシル比を検査することができるが、その結果、2時間で転化率は約95%であった。アクリル酸エチルの最後の残分は真空中で除去する。ここに得た生成物は重合用には十分純粋である。この生成物を次に任意の適当な方法（例えば塊状、溶液、懸濁または乳化重合法）により、ホモ重合体にし、あるいはスチレンと重合させてブロック共重合体、あるいはブロック共重合体とホモ重合体との混合物にすることができる。

典型的な溶液重合法では、0.33モルのアクリル酸ドコシル、0.33モルのスチレンおよび1.0モルのベンゼンを遮光容器アソインプロロントリルの存在下に80℃で10時間加熱する。得られた生成物を真空に注入し、真空乾燥器中で1夜75℃で加熱して融点59.5-61℃の淡黄色固体を得る。ゲル浸透クロマトグラフィーでは有意量の残留単量体を認めなかった。

典型的には、キヤリヤとトナーとから現像剤を

特開 昭48-79639(7)
つくることのできるが、トナーは全体の0.2-5%の重量%を構成することができる。現像剤中の最適なキヤリヤ：トナー比は使用する現像液によつて決まる。また、任意の特別な現像およびクリーニング方式において最適な性能を発揮させるため種々の添加剤を加えることができる。各現像方式はその最適性能のためにそれぞれ特殊な型の添加剤を必要とする。かくして、カスケード現像では、高級脂肪酸の疎水性金属塩をクリーニングを改良するためしばしばトナーに添加する（米国特許第3,577,345号）。

本発明のトナーに用いる側鎖結晶性重合体は他の非結晶性重合体と一緒にブレンドとして使用することもできる。非結晶性重合体は単独で使用する場合、一般に融点が高く、溶解範囲の広いトナー組成物を形成する。しかし、側鎖結晶性を有する重合体と一緒に用いる場合、得られるトナー組成物は無定形重合体だけでつくつたトナーより顕著な定着における利点を示す。かくして、無定形重合体と側鎖結晶性重合体とのブレンドは例

え側鎖結晶性重合体が極めて低濃度しか存在しなくても粘度低下作用が明らかなので、有用である。粘度低下の度合は側鎖結晶性重合体の性質およびそれを無定形重合体にブレンドする量によつて異なる。1%程度の少量の側鎖結晶性重合体を含むブレンドの組成物は無定形重合体単独使用の場合より有利な定着作用を示す。10-40重量%を含むブレンドではずつと大きな定着における利益をもつトナー組成物を与える。さらに高濃度の例えば90重量%以上の側鎖結晶性重合体を含むトナー組成物も使用することができる。

上述した結晶性重合体と無定形重合体とのブレンドをつくるには通常のどんなブレンディング法でも用いることができる。重合体材料と顔料とは同時に混合することができる。あるいは所望により、顔料を1つの重合体に混合し、得られた混合物を次に他の重合体と混合することもできる。別な混合は任意の粉砕装置またはブラマクレーティング装置で行なうことができる。側鎖結晶性をもつ重合体は無定形重合体よりかなり低温で溶解するの

で、顔料は結晶性重合体に混合した後、得られたペースト状のものを粘質な無定形重合体と混合するのが好ましい場合もありうる。この方法を用いると極めて粘質な液体をもう1つの低粘度の液体と混ぜる場合に生ずる困難を避けることができる。

上述した側鎖結晶性をもつ重合体と混合することのできる無定形物質の中には、アクリル樹脂、ポリスチレン、ポリスチレン／ビニルエステル（例えばスチレン／メタクリル酸n-ブチル）、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル重合体、ABS、ポリエーテル、ポリエステルおよびビニル重合体がある。

より（アルキルアクリレート-スチレン共重合体）のような側鎖結晶性をもつビニル重合体をスチレンと低級アクリレートとの共重合体のようないもう1つのポリアクリレートと混合する場合に特に有用なブレンドが得られる。

次に実施例によつて本発明のトナーおよび現像剤の製造法の例およびこれを電気写像の現像に使用する方法の例を説明する。特にことわらない限

り部および%は重量による。

実施例 1

熱可塑性樹脂を溶解し、この樹脂の重量に対して約10重量%の微粉末カーボンブラックを混合し、冷却して固体塊にし、この固体塊を微粉砕機で粉砕して平均粒度約10〜約15ミクロンの粒子にすることによつてトナーをつくる。使用した熱可塑性材料は次のようなものである。

- (a) 無定形スチレン/メタクリル酸n-ブチル重合体をベースとする通常のトナー；
- (b) 無定形スチレン/メタクリル酸n-ブチル重合体およびオルトトルエンスルホンアミドとパラトルエンスルホンアミドとの混合物でモンサント社からサントイサイザー7の商品名で発売されている可阻剤；
- (c) 融点62-63℃のブタリル酸ドコシル重合体；
- (d) 約70モル%のアクリル酸ドコシルと約30モル%のステレンとから製造した融点61-63℃の共重合体；

シナリ約40ギンのスプリング圧力下にあるスプリング負荷ローラーでコピーシートに押しつけた。コピーシートを支持しているシリンドーを回転することにより、コピーシート上の全トナーをウェブと摩擦接触により摩耗させる。摩耗用シリンドーの5回転の摩耗試験の後すべての試験文字は明瞭に記された。この時最低定着温度がきまる。この試験の結果は第1表に示す。

第 1 表
熱定着した複製済み像の耐久性

熱可塑性材料	60℃	80℃	100℃	120℃	140℃
(a)	なし	なし	なし	不良	良好
(b)	なし	なし	不良	不良	不良
(c)	不良	良好	良好	良好	良好
(d)	不良	良好	良好	良好	良好
(e)	不良	良好	良好	良好	良好
(f)	なし	不良	不良	良好	良好

第1表から明らかなように、通常のトナー(a)で

特開 昭48-79639(図)

(a) 融点62-63℃のメタクリル酸ドコシル重合体；

(b) 軟化点70°-105℃のポリ[(3,3'-(p-フェニレンジオキソ)エチレン)アセレート]。

試験すべき各トナー試料約2部を約200部のキヤリヤビードと混ぜる。キヤリヤビードは米国特許第2,618,551号記載の方法でつくつた。各混合物を電気潜像を支持する光導電性表面にわたつてカスケードする。トナーは表面上に像領域で折出する。形成された各像は次に米国特許第2,576,047号記載の方法によつて紙の像受取りシートへ転写される。

各トナーでつくつた各シートを次に空気循環乾燥器中で60、80、100、120および140℃で加熱する。次に各温度で各トナーによつて得られた定着の性能および定着像の耐摩耗性を各シートを直径約25.4 mmの金ペーパ摩耗用シリンドーに固定することによつて試験する。通常のセロックス813のクリーニングラエブを1種状イ

は良好な定着を得るには約140℃の温度が必要である。熱可塑性材料(a)では約130℃の温度が必要である。トナー(b)、(d)、(e)ではわずか約80℃の温度で良好な定着が得られる。熱可塑性材料(c)を用いるトナーではその溶解定着温度を超えても摩耗損傷を受けている。

熱可塑性材料を定着させるのに十分な定着温度を用いて上述のようにしてつくつた試料を像領域を横切つて折り曲げて鋭い折り目をつくつた。元の通り開いた時、材料(a)および(c)-(f)の像は亀裂も崩れも見られなかつた。しかしトナー材料(b)では折り目の所で像領域がひどくはげ且つ亀裂が生じていた。

実施例 2

融点62-63℃のポリ(アクリル酸ドコシル)約9部を約60℃に加熱する。得られた溶解樹脂を微粉末カーボンブラック約1部と混合し、この試料入りの溶解状態の樹脂を約60℃の温度で水中に乳化する。このエマルジョンを樹脂の融点以下に冷却し、沈澱する。平均粒度約5ミクロンの

黒色粒子を次に加熱空気中で乾燥した後、得られたトナーを米国特許第 3,618,551 号（ワルカツ）記載の方法で製造したキャリアビード約 200 部と混合する。この混合物を電気潜像を支持しているセレン表面にわたってカスケードする。トナーは表面上に微粉状に析出する。この像を静電的に紙の像受取り用シートに転写し、このシートを約 70-75℃ の温度の加熱乾燥機中に約 10 秒間入れることにより原画と同じ像を、良好な濃度で且つきれいな背景領域をもつて永久定着させることができた。

実施例 3

70 モル % のアクリル酸ドロソルと約 30 モル % のメタレンとを共重合させることにより結晶性熱可塑性樹脂をつくる。この樹脂を約 80℃ に加熱し、ここに得た樹脂物に約 1 部の微粉末カーボンブラックを混合する。この着色物を平たい表面上へ注ぎ、そこで室温に冷却させる。冷却したものを微粉砕して平均粒度約 10 ミクロンの粒子を得る。得られたトナー粒子を磁性キャリア材料と

共に冷却した後、像は紙シートに永久定着されており且つ原画の高性能複写であることがわかった。

実施例 5

約 70 モル % のフマル酸ジ-（ α -ドロソル）と約 30 モル % のメタレンとを共重合させることにより結晶性熱可塑性樹脂を製造する。この樹脂を約 100℃ に加熱して溶融し、約 1 部の微粉末カーボンブラックと混合する。この溶融物を平らな表面上に流し、室温に冷却する。この冷却したものを微粉砕して微粉砕して平均粒度約 10 ミクロンの粒子を得る。このトナー粒子を磁性キャリア材料と混合し、上述のように電気潜像支持表面と接触させる。トナー粒子は表面に像の輪郭でひきつけられる。この像を像受取り用紙シートに転写した後、約 65℃ に約 10 秒間加熱して樹脂を定着させる。室温に冷却した後、像は紙シートに永久的に定着しており、原画の高性能複写であった。

実施例 6

約 9 部のポリ（ドロソルビニルクトン）を約 30

特開 昭48-79639 (B) によつて、米国特許第 3,930,331 号記載のようにして電気潜像支持表面と接触させる。粒子は像輪郭に表面にひきつけられる。ここに得た現像された像を像受取り用紙シートに転写し、これを次に約 65℃ で約 10 秒間加熱して樹脂を定着させる。室温に冷却すると原画に一致した永久定着の像のコピーが得られた。

実施例 4

約 70 モル % のアクリル酸ドロソルと約 30 モル % のメタレンとを共重合させて結晶性熱可塑性樹脂を製造する。この樹脂を約 80℃ に加熱して溶融し、約 1 部の微粉末カーボンブラックと混合する。この溶融物を平たい表面上に注ぎ、室温に冷却する。冷却したものを微粉砕して平均粒度約 10 ミクロンの粒子を得る。得られたトナー粒子を磁性キャリア材料と混合し、上述したように電気潜像支持表面と接触させる。トナー粒子は表面に像の輪郭でひきつけられる。これを次に像受取り用紙シートに転写した後、約 65℃ で約 10 秒間加熱して樹脂を定着させる。室

温に加熱し、得られた溶融樹脂を約 1 部の微粉末カーボンブラックと混合し、この溶融状態の着色樹脂を沸騰水中に乳化させる。エマルジョンを樹脂の軟点以下に冷却して通過する。得られた平均直径約 8 ミクロンの黒色粒子を次に加熱空気中で乾燥する。得られたトナー約 3 部を米国特許第 3,618,551 号（ワルカツ）記載の方法でつくつたキャリアビード約 300 部と混合する。この混合物を電気潜像を支持しているセレン表面にわたってカスケードする。トナーは表面上に像の輪郭で析出する。この像を像受取り用紙シートに転写し、シートを加熱乾燥機中に約 10 秒間入れると、原画に一致する永久定着像が得られ、良好な濃度およびきれいな背景領域が得られた。

実施例 7

70 モル % のビニルドロソレートと約 30 モル % のメタレンとを共重合させて結晶性熱可塑性樹脂を製造する。この樹脂を約 80℃ に加熱し、得られた樹脂物に約 1 部の微粉末カーボンブラックを混ぜる。この顔料入り溶融物を平たい表面上に

現し、室温に冷却する。この冷却したものを微粉砕して平均粒度約10ミクロンの粒子を得る。ここに得たトナー粒子を磁性キャリア材料と混ぜて米国特許第2,930,351号記載のようにして電気潜像支持表面と接触させる。粒子は像の輪郭でひきつけられる。この像を像受取り用紙シートに転写し、65℃で10秒間加熱して樹脂を定着させる。室温に冷却した時、原画と一致した永久定着された濃い像のコピーが得られた。

実施例8

70モル%のp-(ドコシル)ステレンと約30モル%のステレンとを共重合させることにより結晶性熱可塑性樹脂を製造する。この樹脂を約100℃に加熱し、得られた溶融物に約1部の微粉末カーボンブラックを混合する。この着色溶融物を平たい表面上に流し、室温に冷却する。冷却したものを微粉砕して平均粒度約10ミクロンの粒子を得る。ここに得たトナー粒子を磁性キャリア材料と混合し、米国特許第2,930,351号記載のようにして電気潜像支持表面と接触させる。粒

子の濃い像コピーが得られた。

実施例10

70モル%のビニルドコシルエーテルと約30モル%のステレンとを共重合させて結晶性熱可塑性樹脂を製造する。この樹脂を約80℃に加熱して得られた溶融物に約1部の微粉末カーボンブラックを混合する。この着色溶融物を平たい表面上に流し、室温に冷却する。冷却したものを微粉砕して平均粒度約10ミクロンの粒子を得る。得られたトナー粒子を磁性キャリア材料と混合し、米国特許第2,930,351号記載のようにして電気潜像支持表面と接触させる。粒子は像の輪郭で表面にひきつけられる。ここに得た現像された像を像受取り用紙シートに転写した後、約65℃に10秒間加熱して樹脂を定着させる。室温に冷却した時、原画と一致した、永久定着された濃い像のコピーが得られた。

実施例11

70モル%の2-ビニル-4-ドコシルピリゾンと約30モル%のステレンとを共重合させて結

特開 昭48-75639(10)
子は像の輪郭で表面にひきつけられる。得られた現像された像を像受取り用紙シートに転写し、約10秒間加熱して樹脂を定着させる。室温に冷却した時、原画と一致した永久定着された濃い像のコピーが得られた。

実施例9

70モル%のN,N-ジ(テトラコシル)アクリルアミドと約30モル%のステレンとを共重合させて結晶性熱可塑性樹脂を製造する。この樹脂を100℃に加熱して得られる溶融物に約1部の微粉末カーボンブラックを混合する。この着色溶融物を平たい表面上に流し、室温に冷却する。冷却したものを微粉砕すると平均粒度約10ミクロンの粒子を得る。ここに得たトナー粒子を磁性キャリア材料と混合し、米国特許第2,930,351号記載のようにして電気潜像支持表面と接触させる。粒子は像の輪郭で表面にひきつけられる。得られた現像された像を像受取り用紙シートに転写した後、約65℃に約10秒間加熱して樹脂を定着させる。室温に冷却した時、原画と一致した永久定

晶性熱可塑性樹脂を製造した。この樹脂を約100℃に加熱して得られた溶融物に微粉末カーボンブラックを混合する。この着色溶融物を平たい表面上に流し、室温に冷却する。冷却したものを微粉砕して平均粒度約10ミクロンの粒子を得る。ここに得たトナー粒子を磁性キャリア材料と混合し、米国特許第2,930,351号記載のようにして電気潜像支持表面と接触させる。粒子は像の輪郭で表面にひきつけられる。ここに得た現像された像を像受取り用紙シートに転写した後、約65℃に約10秒間加熱して樹脂を定着させる。室温に冷却した時、原画と一致した、永久定着された濃い像のコピーが得られた。

実施例12

70%のステレン/メタクリル酸n-ブチル(65/35)無定形重合体および20%のアクリル酸ドコシル/ステレン(90/10)結晶性共重合体からなる混合物を約120℃に加熱し、得られた溶融物に10%のブラックパールカーボンブラックを混合する。この着色溶融物を平た

い膜面上に流して座敷に冷却する。冷却したものを微粉砕して平均粒径約10ミクロンの粒子を得る。ここに得たトナー粒子を磁性キャリア材料と混合し、米国特許第2,930,351号記載のようにして電気溶媒支持膜と接触させる。粒子は像の輪郭で膜面にひきつけられる。ここに得た限像された像を像受取り用紙シートに転写し、このシートを約1/10秒で約10秒間加熱して密着を定着させる。

実施例13

実施例12記載と同様なトナーとキャリアの混合体で、結晶性トナーを省略したものを用いて実施例12記載の方法でコピーを取ったコピー玉体に像を永久定着させるには160〜170℃の定着温度を必要とした。

実施例14

分子量が100,000以上の結晶性ポリエチレン70部とカーボンブラック10部とを混合して対照用トナー混合体をつくった。ここに得た完全に混合した混合体を液体窒素で冷却した後重新

特開 昭48-79639(11)
併して平均粒径約10ミクロンのトナー粒子を得た。粉砕後膜面上に密着膜が析出するのを防ぐために室温以下に冷却することが必要である。このトナー約1部を約100部のゼロックス513キャリアと混合する。得られた現像剤を用いてゼロックス512複写機で5000枚のコピーをつくった。このコピーは、特に試験の終了ごろのものは像濃度が非常に低く且つ背景現像がひどいのが特徴であつた。試験終了後、電子写真ドラムを検査した所、ドラム膜面上に厚いトナー膜ができていた。

上に挙げた材料以外の材料を上記の各実施例で使用した材料の代りに用いても同様の結果を得ることができる。例えば、現像剤組成物またはトナー組成物に他の成分を加えてその性質を強化しあるいは改良することができる。

さらに、本発明には、上述の例とは異なる変形および変換が可能である。これらの変換や変形は本発明の特許請求の範囲によつてのみ限定される本発明の範囲内に含まれるべきものである。

5. 発明事項の図表	(a) 図表	1項
	(b) 図表	2項
	(c) 図表	3項
	(d) 図表	4項
	(e) 図表	5項
	(f) 図表	6項
	(g) 図表	7項

6. 他国特許権、特許出願人および代理人

(1) 特許権

住所

氏名

別紙記載の通り

(2) 特許出願人

住所(国名)

氏名(名称)

なし

代表者

国籍

(3) 代理人

住所 東京都千代田区丸の内3丁目2番1号 電話(代)311-6741

氏名 (2377) 弁護士 伊藤 堅太郎

商 (3200) 弁護士 船 金 隆

商 (3254) 弁護士 山 本 茂

発明者

住所 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 ロチェスター
ウーレン アベニュー 188
氏名 ロバート マーデルスタイン

住所 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 ロチェスター
ミルグリーフ ラン 1270
氏名 トーマス アール ホフマン

住所 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 ロチェスター
インクワ ドライブ 73
氏名 ジョセフ エリク カリコニ

住所 アメリカ合衆国 ミシシッピ州 モンテ
セレン ヴィア カペレロ 15416
氏名 パートン ビー ジョセフ

昭 55 5. 8 発行

特許法第17条の2による補正の掲載
 昭和48年特許第 44335 号(特開昭
 48-77639号 昭和48年10月25日
 発)公開特許公報 448-797 号(掲載)につ
 いては特許法第17条の2による補正があったので
 下記の通り掲載する。

Int. Cl.	発明 の 種 別	特許 の 種 別
G03G 9 08		6715 2H

手 続 補 正 書 54.12-3

昭和 年 月 日

特 許 庁 長 官 川 原 説 海

1. 特 許 の 目 的 昭和48年特許第 44335 号

2. 発 明 の 名 称 有機結晶化膜を有する重合体を用いる
トナー製造装置

3. 補正をする者

特許との関係 出願人

名 称 セコフクス コーポレーション

4. 代 理 人

住 所 東京都中央区本町1丁目5番1号(電話代碼 211-6741)

氏 名 (0254) 井原士 山 本

5. 補正命令の日付 日 第

6. (本補正により特許請求の範囲に記載された
発明の数は合計「1」となりました。)

7. 補正の請求 明細書の特許請求の範囲の欄 4.12. 4

8. 補正の内容 別紙記載の通り



特許請求の範囲

電子写真複写機でトナーとして使用するのに適
 当な複写機の着色重合体材料において、炭素原子
 の耐熱性アルキル基を有する重合性単量体を少な
 くとも約4重量%含有する重合性混合物の重合に
 よつて得られる結晶性主鎖と有機結晶化膜とを
 有する結晶性重合体または共重合体からなる
 群から選ばれる重合体からなる着色重合体材料。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.